

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-283022

(43) 公開日 平成8年(1996)10月29日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 23/04			C 0 1 G 23/04	B
B 0 1 J 19/08			B 0 1 J 19/08	J
21/06			21/06	M
23/40			23/40	M
23/70			23/70	M
審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 9 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-109172

(22) 出願日 平成7年(1995)4月11日

(71) 出願人 000006828

ワイケイ株式会社

東京都千代田区神田和泉町1番地

(72) 発明者 山口 正志

宮城県仙台市太白区泉崎1-16-23

(72) 発明者 小林 正幸

宮城県黒川郡宮谷町宮ケ丘1-15-22

(72) 発明者 福井 英夫

宮城県仙台市泉区泉ケ丘4-15-19

(74) 代理人 弁理士 ▲吉▼田 繁喜

(54) 【発明の名称】 TiO_2 系複合超微粒子及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 比較的広範囲な波長域の光により種々の光触媒特性を発現し得る高活性かつ高純度のnmオーダーの複合超微粒子及びその製造方法を提供する。

【構成】 一般式 $Ti \cdot M$ (但し、 M はFe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Ag、Pt及びAuからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素である。) で示される組成からなる原材料を、酸素又は/及び窒素を含む又は含まない不活性ガス雰囲気中で加熱溶解し、蒸発した原材料を上記雰囲気中の酸素と反応させるか又は超微粒子生成後に酸素と反応させる。この方法により、粒径が5~300nmの TiO_2 からなる超微粒子表面に、これより小径の粒径0.5~50nmの上記金属

(M) やその酸化物 (M-O) 等からなる超微粒子が突出して担持されてなる複合超微粒子であって、上記 TiO_2 超微粒子がアナターゼ型 TiO_2 とルチル型 TiO_2 の超微粒子を含む TiO_2 系複合超微粒子が得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 粒径が5～300nmのTiO₂からなる超微粒子表面に、これより小径の粒径0.5～50nmの超微粒子が突出して担持されてなる複合超微粒子であって、上記TiO₂超微粒子がアナターゼ型TiO₂とルチル型TiO₂の超微粒子を含むことを特徴とするTiO₂系複合超微粒子。

【請求項2】 担持される超微粒子がFe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Ag、Pt及びAuからなる群から選ばれた少なくとも1種の金属又は/及びその化合物（セラミックスを含む）である請求項1に記載のTiO₂系複合超微粒子。

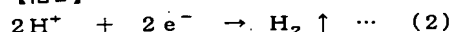
【請求項3】 TiO₂からなる超微粒子が、アナターゼ型TiO₂超微粒子50～80重量%とルチル型TiO₂超微粒子20～50重量%からなる請求項1又は2に記載のTiO₂系複合超微粒子。

【請求項4】 一般式Ti・M（但し、MはFe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Ag、Pt及びAuからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素である。）で示される組成からなる原材料を、酸素又は/及び窒素を含むガス雰囲気中、不活性ガス雰囲気中、又は窒素ガス雰囲気中で加熱溶解し、蒸発した原材料を上記雰囲気中の酸素と反応させるか、又は超微粒子生成後に酸素と反応させ、TiO₂からなる超微粒子表面にこれ



【0003】一方、伝導帯に生じた励起電子（e⁻）は半導体電極内部より導線を通して白金電極に到達し、ここで下記化2の反応式（2）のようにプロトン（H⁺）を還元して水素を発生する。

【化2】



このような半導体電極による水の分解反応は、本多・藤嶋効果と呼ばれている。

【0004】本多・藤嶋らの研究を発端として、半導体光電極についての研究が世界中で進められてきたが、半導体電極を用いる代わりに、半導体粉末上にPtやRuなどの貴金属を付着させた光触媒によっても水の分解反応が起こることが見い出されている。この原理は電極反応と同様であり、ここでは、半導体粉末上に付着したPtなどがカソードの役目をすると考えられている。半導体としては、上記TiO₂の他、SrTiO₃（チタン酸ストロンチウム）なども用いられる。このような光触媒は、水の分解を行うよりもっと容易にアルコールや有機物を分解することも知られている。また、TiO₂等の半導体粉末あるいはこれにPt等を担持させた粉末が、細菌類、放線菌、カビ類、藻類、酵母類等の各種微生物や腫瘍細胞などに対して殺細胞作用を有することが特公平4-29393号に開示されている。さらに、TiO₂等の光触媒が脱臭効果を有することは特開平4-307066号に、またこれらが口腔内の水分と触れて

より小径の超微粒子が突出して担持されてなる複合超微粒子を作製することを特徴とするTiO₂系複合超微粒子の製造方法。

【請求項5】 原材料としてTi50～99原子%とM元素1～50原子%とからなる合金を用いる請求項4に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、TiO₂系複合超微粒子及びその製造方法に関し、さらに詳しくはTiO₂からなる超微粒子表面にこれより小径の超微粒子が突出して担持されてなるTiO₂系複合超微粒子及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】TiO₂は光触媒として非常に有効であることが知られている。例えば、半導体（TiO₂）電極と白金電極を水中に浸漬し、光を照射すると、半導体電極中では、価電子帯にあった電子（e⁻）が伝導帯に励起され、価電子帯には正孔（h⁺）が生成する。その結果、価電子帯に生じたh⁺は半導体電極表面に移動し、下記化1の反応式（1）に従って水と反応し、半導体電極の表面から酸素が発生する。

【化1】

いる状態で光照射を受けた時に発生するOHラジカルによって歯垢分解作用もしくは歯垢を生成させる病原菌たるミュータンス菌に対する殺菌作用を示すことは特公平3-20363号に開示されている。

【0005】上記のようにTiO₂粒子の表面に金属を付着した粉末の製造方法としては、例えば特開平2-6333号には、四塩化チタンを気相酸化分解して得られたルチル型TiO₂粉末をまず塩化第一錫水溶液中に浸漬し、次いで塩化パラジウム水溶液中に浸漬することによって、TiO₂粒子表面にパラジウムを付着させる方法が開示されている。また、前記特公平3-20363号には、塩化白金酸水溶液中に半導体粉末を懸濁させ、窒素雰囲気下に光照射することにより白金を半導体上に析出させる光電析法や、半導体粉末を白金黒と混練する混練法が提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】前記したように、TiO₂は光触媒として非常に有効である。特に、TiO₂超微粒子の表面に金属やその酸化物等の超微粒子を担持した複合超微粒子は、前記したような種々の触媒特性を発現する高活性な光触媒として期待できる。従来、TiO₂粒子表面に金属等を付着させた粉末は、前記したように主として液相法により作製されている。しかしながら、液体中で作製するために、粉末中に液体に含まれている成分が不純物として残ってしまい、それによって触

媒としての活性が低くなってしまうという問題がある。特に高活性の触媒を得るためには粉末の純度を上げることが必要となるが、液相法の場合には、その対応が困難であるか、あるいは製造工程が複雑でコスト高なものになってしまう。

【0007】また、従来公知の液相法の場合、 TiO_2 粉末の化学的処理によって TiO_2 粒子表面に金属を付着させるものである。 TiO_2 超微粒子の生成と同時に、 TiO_2 超微粒子の表面に金属やその酸化物等の超微粒子を担持したnmオーダーの複合超微粒子を気相法により一段の工程で作製することは、本発明者らの知る限りでは、従来知られていない。さらに、市販されているアナターゼ型の TiO_2 粉末はルチル型と比較して低い温度で作製されるため不純物が多く、そのため、従来公知の液相法においては、一般に出発材料としてアナターゼ型よりも不純物が少ないルチル型の TiO_2 粉末が用いられている（前掲特開平2-6333号参照）。しかしながら、反面、ルチル型の TiO_2 粉末はアナターゼ型と比較して光触媒の活性が低いという難点がある。

【0008】従って、本発明の基本的な目的は、 TiO_2 超微粒子の表面に金属やその酸化物等の超微粒子を担持したnmオーダーの複合超微粒子を提供することにある。さらに本発明の目的は、金属やその酸化物等の超微粒子を担持する TiO_2 の超微粒子がアナターゼ型及びルチル型両方の TiO_2 超微粒子を含み、比較的広範囲な波長域の光により前記したような種々の光触媒特性を発現し得る高活性かつ高純度の複合超微粒子を提供することにある。本発明の他の目的は、上記のような複合超微粒子を気相法により一段の工程で比較的簡単に製造できる方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、本発明によれば、粒径が5~300nmの TiO_2 からなる超微粒子表面に、これより小径の粒径0.5~50nmの超微粒子が突出して担持されてなる複合超微粒子であって、上記 TiO_2 超微粒子がアナターゼ型 TiO_2 とルチル型 TiO_2 の超微粒子を含むことを特徴とする TiO_2 系複合超微粒子が提供される。好適な態様においては、前記担持される超微粒子はFe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Ag、Pt及びAuからなる群から選ばれた少なくとも1種の金属又は/及びその化合物（セラミックスを含む）である。

【0010】さらに本発明によれば、前記のような複合超微粒子を製造するための方法も提供され、その方法は、一般式 $Ti \cdot M$ （但し、MはFe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Ag、Pt及びAuからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素である。）で示される組成からなる原材料を、酸素又は/及び窒素を含むガス雰囲気中、不活性ガス雰囲気中、又は窒素ガス雰囲気中で加熱溶解し、蒸発した原材料を上記雰囲気中の酸素

と反応させるか、又は超微粒子生成後に酸素と反応させ、 TiO_2 からなる超微粒子表面にこれより小径の超微粒子が突出して担持されてなる複合超微粒子を作製することを特徴としている。好適な態様においては、上記原材料としてTi50~99原子%とM元素1~50原子%とからなる合金が用いられる。

【0011】

【発明の作用及び態様】本発明者らは、前記目的を達成すべく鋭意研究の結果、アーク等により合金を溶解し超微粒子を製造する際、その雰囲気として酸素又は/及び窒素を含むガス雰囲気、不活性ガス雰囲気、又は窒素ガス雰囲気を用いると共に、アーク等により溶解する母合金として、一般式 $Ti \cdot M$ （M=Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Ag、Pt又はAu）で示される組成の合金を用いると、図1に示すように、 TiO_2 からなる超微粒子表面にこれより小径の金属（M）やその酸化物（M-O）などの超微粒子が複数個接合した構造のnmレベルの微細な複合超微粒子が作製されることを見出した。この場合、個々の TiO_2 超微粒子はアナターゼ型 TiO_2 超微粒子又はルチル型 TiO_2 超微粒子のいずれかからなるが、両方の型の TiO_2 超微粒子が生成する。すなわち、作製される複合超微粒子は、全体的には、担体粒子（より小径の粒子を担持している径の大きな粒子）がアナターゼ型の TiO_2 からなる複合超微粒子とルチル型の TiO_2 からなる複合超微粒子の混合物から構成されている。一方、個々の TiO_2 超微粒子により担持されるより小径の超微粒子は、金属（M）やその酸化物のみであったり、あるいは金属とその酸化物が混合して存在する。

【0012】雰囲気ガスとして酸素を含むガス（不活性ガス又は窒素ガス）雰囲気を用いた場合、超微粒子生成過程で前記した構造の複合超微粒子が作製される。一方、雰囲気ガスが酸素を含まない場合、超微粒子生成過程で生成した超微粒子は酸化物系とはなっていないので、その後酸素と反応させ、酸化物系に変換する必要がある。雰囲気ガスとして窒素ガスのみを用いた場合、TiN粒子によってより小径のM金属粒子を複数個担持した構造の複合超微粒子が生成するので、その後、酸素雰囲気（例えば大気）中で熱処理して酸化する。それによって、 TiO_2 超微粒子の表面にこれより小径の金属（M）やその酸化物（M-O）が複数個接合した構造の複合超微粒子が得られる。熱処理条件としては、200~600℃、好ましくは250~400℃の温度で2分~4時間、好ましくは10分~40分程度が適当である。一方、雰囲気ガスとして不活性ガス（Ar、He、Kr、Xe等）のみを用いた場合、TiとM金属の合金もしくは化合物からなる超微粒子が生成するが、Ti粒子は徐酸化処理過程で酸化されて TiO_2 粒子に変化し、またM金属粒子もその種類に応じて一部酸化される。ここで、徐酸化処理とは、蒸発室内で生成した超微

粒子をそのまま大気に出すと燃焼してしまうため、酸素を徐々にチャンパー内に供給して粒子表面に酸化膜を形成して安定化する処理をいう。このような超微粒子の生成過程については、Ti粒子が雰囲気ガスの流れによって運ばれている途中、M金属の蒸気がTi粒子表面で凝縮して粒子状に接合し、酸化され易いTi粒子が徐酸化処理の過程で酸化されてTiO₂粒子になるものと考えられる。M金属粒子が酸化されるかどうかは、その金属が酸化され易い金属であるかどうかによって依存する。

【0013】前記したように、アナターゼ型TiO₂は、光触媒の活性はルチル型TiO₂と比較して高いが、バンドギャップが3.2eVのため、ルチル型TiO₂と比較して350nm以下の短い波長の光のみしか利用できないという難点がある。逆に、ルチル型TiO₂は、光触媒の活性はアナターゼ型TiO₂と比較して低い、バンドギャップが3.0eVのため、アナターゼ型TiO₂と比較して400nmまでの若干長い波長の光も利用できる。本発明により作製される複合超微粒子の担体粒子は、TiO₂全体に対してアナターゼ型TiO₂が50～80重量%、ルチル型TiO₂が20～50重量%の割合を占めるため、単体のアナターゼ型TiO₂やルチル型TiO₂に比べて、アナターゼ型TiO₂により触媒活性が高められ、またルチル型TiO₂の存在により有効に太陽光(波長360～780nm)を利用できる。

【0014】一般に触媒反応は触媒表面で進行するため、触媒粒子を高純度かつ微細にすれば、単位質量当たりの活性点が著しく増加し、高活性が期待できる。本発明の方法によれば、後述する透過電子顕微鏡(TEM)写真から明らかなように、粒径5～300nmのTiO₂からなる超微粒子表面にこれより小径の粒径0.5～50nmの金属やその酸化物などの超微粒子が突出して担持されてなるnmオーダーの複合超微粒子が作製される。このように、本発明により得られる複合超微粒子は、TiO₂超微粒子と金属やその酸化物等からなるより微細な超微粒子がnmレベルで複合化していることにより、高温での粒成長が起き難くなることが予想され、特に高温使用下での耐久性が向上することが考えられる。また、従来の液相法により作製された酸化物粒子とは異なり、粒子が極めて微細であり、かつ不純物を含まず、純度が極めて高い。

【0015】従って、本発明の方法により得られる複合超微粒子は、前記したような水の完全分解反応のための光触媒として有効に用い得るだけでなく、非常に強力な酸化還元性触媒のため、二酸化炭素の分解触媒、アルコールの脱水、脱水素化反応触媒、フロン分解触媒、有毒ガスの分解触媒等として用いることができる。その他にも、上記のような性質を利用して、本発明の複合超微粒子を有効成分として含有する抗菌、殺菌、滅菌、タバコの煙の分解などの作用を持った膜や粉末として、ガ

ラス上や建築部材上にコーティングし、これらを建物の窓ガラスや建材として用い、室内の殺菌、消臭、防霉に活用することができる。さらに、複合超微粒子の生成に用いる母合金の元素(M)の種類や組成比を変化させることにより、生成粉末の色を赤、黒、青等に自由に变化させることができるため、抗菌特性を持った塗料として利用することも可能である。

【0016】使用する原材料の組成としては、チタン50～99原子%、M元素1～50原子%の範囲内が好ましく、この範囲内の原材料を用いることにより、前記したような構造を有する触媒活性の高い複合超微粒子を作製できる。原材料中のチタンの量が50原子%未満の場合、作製される超微粒子に含有されるM金属やその酸化物の割合が多くなり過ぎ、超微粒子が図1に示すような触媒材料としての理想形態の複合超微粒子になり難くなる。また、M金属やその酸化物単独の超微粒子が発生し易くなり、またその粒成長が起こり易くなるので好ましくない。逆に、チタンの量が99原子%を超えた場合にも、図1に示すような構造の複合超微粒子になり難く、全体としての触媒活性が低下する傾向にあるので好ましくない。

【0017】本発明の複合超微粒子を作製する雰囲気としては、前記したように酸素又は/及び窒素を含むガス雰囲気をを用いることができるが、好ましくは酸素ガスを含む不活性ガス(Ar, He, Kr, Xe, N₂等)を用いることが望ましい。この場合の雰囲気ガスの組成としては、Ar, He, N₂等の不活性ガス50～99%、酸素ガス1～50%の範囲、特に不活性ガス50～95%、酸素ガス5～50%の範囲が好ましい。雰囲気中の酸素ガスの割合が1%未満の場合、酸素プラズマの効果が殆どなくなり、酸化物が生成し難く、図1に示すような理想的な形態の複合超微粒子が作製され難くなる。一方、酸素ガスの割合が50%を超えると、酸素プラズマの効果が強くなり、原料の母合金の表面が酸化膜で覆われてしまい、アークが不安定になったり、最悪の場合発生しなくなり、超微粒子が作製されなくなる恐れがある。原料の母合金の表面が酸化膜で覆われ難いようにし、また図1に示すような理想的な形態の複合超微粒子が作製され易いようにするためには、混合ガス中の酸素ガスの割合は5～20%の範囲がより好ましい。なお、酸素ガスと窒素ガスの混合ガスの場合、乾燥空気を利用することもでき、それによって複合超微粒子を安価に製造することができる。雰囲気ガスの圧力は10Torr以上、好ましくは50Torr以上、1500Torr以下の範囲が適当である。10Torr未満ではアークプラズマが不安定となり、超微粒子が発生し難くなる。一方、1500Torrを超えると、発生する超微粒子の生成量は殆ど変化しなくなる。

【0018】尚、母合金は酸素ガスを含む不活性ガス雰囲気で溶解する前に、予め不活性ガス雰囲気中で溶製し

ておくことが好ましいが、この母合金は酸素ガスを含む不活性ガス雰囲気中で溶解する前に同じ超微粒子作製装置内で不活性ガス雰囲気中もしくは真空中で作製してもよく、あるいは別のアーク溶解装置等の高温溶解装置を用いて作製しても良い。また、本発明における加熱溶解法としては、アーク溶解法その他、高周波加熱溶解法、プラズマジェット加熱法、高周波誘導加熱法（高周波プラズマ加熱）、電子ビーム加熱法、レーザービーム加熱法なども用いることが可能である。

【0019】

【実施例】以下、実施例を示して本発明について具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものではないことはもとよりである。

【0020】図2は、本発明に従ってアーク溶解により複合超微粒子を作製するのに好適な装置の一例を示し、後述する実施例において使用した装置の概略構成図である。この装置1は、溶解室2とグローブボックス3とからなる。溶解室2内には、原料（母合金）Aを配置するハース4がモータ12により回転自在に配設されている。また、溶解室2内のハース4上部には、ハース4に配置された母合金Aに接近自在にアーク電極5が配設されている。溶解室2とグローブボックス3は収集管6によって連通されており、該収集管6のグローブボックス3内に位置する収集管後端7にはフィルター8が着脱自在に取り付けられている。符号9はガス混合器であり、所定濃度の酸素ガスを含む不活性ガスを溶解室2中へ供給する。符号10はターボ分子ポンプ、11はメカニカルブースターポンプとロータリーポンプであり、これらによって溶解室2とグローブボックス3との間の差圧が制御される。

【0021】次に、操作手順について説明する。まず、溶解室2内のハース4に母合金Aを配置した後、装置内の真空引きを行う。装置内の真空度が所定の圧力（ 1×10^{-3} Torr）以下になった後に、所定濃度の酸素ガスを含む不活性ガスを所定の流量（ $1 \sim 200$ l/min.）で溶解室2内へ供給し、溶解室2内のガス圧を所定の圧力に設定する。この際、雰囲気ガスとして大気を用いる場合以外は、上記のように装置内を予め真空引きしておいた方が好ましい。その後、通常のアーク溶解と同様、母合金Aとアーク電極5との間でアーク放電を起こしてアークプラズマCを発生させることにより、母合金Aが高温になり、蒸発し、超微粒子Bが発生する。この母合金Aから発生した超微粒子Bは、雰囲気中の酸素と反応し、溶解室2とグローブボックス3との間の差圧によって生ずるガスの流れに乗って収集管6に吸引され、その後端に設置されたフィルター8により捕集される。

【0022】実施例1

各々99.9mass%以上の純度を持つチタンとパラジウムを原料とし、Ar雰囲気中でアーク溶解を行い、89.6at%Ti-10.4at%Pdの組成を有する合金のボタン状インゴットを作製した。ここで、89.6at%Ti-10.4at%Pdの母合金組成とした理由は、超微粒子作製の際にTiとPdがほぼ同程度に発生すると仮定して、生成超微粒子のTiO₂に対するPdの体積分率が5%になるように計算から求めたことによる。このボタン状インゴットを用い、図2に示すような装置により、10%の酸素ガスを含むArガスの雰囲気（ガス圧200Torr）中においてアーク溶解を行い、複合超微粒子を製造した。生成超微粒子の相の同定はX線回折法を用い、また超微粒子の構造の観察は透過電子顕微鏡（TEM）により行った。

【0023】図3に、上記のようにして作製した超微粒子のX線回折図を示す。図3から明らかなように、TiO₂とPdが生成しており、またTiO₂はアナターゼ型とルチル型の両方が生成していた。図4は、作製した超微粒子のTEM（透過電子顕微鏡）写真を示す。図4から明らかなように、約10～300nmの略球状の超微粒子に約1～50nmの超微粒子が一体的に接合され、担持された複合形態を有する複合超微粒子が作製された。これらの複合超微粒子は、エネルギー分散型検出法（SEM EDX）により調べた結果、微細な超微粒子を担持する担体超微粒子からはTiの強いピークのみが検出され、一方、担体超微粒子に担持された超微粒子からはTi及びPdのピークが検出された。上記X線回折、TEM、及びEDXの結果より、作製された複合超微粒子は、TiO₂超微粒子とそれに担持されたより微細なPd超微粒子がnmレベルで複合した酸化物-金属複合超微粒子になっているものと考えられる。

【0024】複合超微粒子の触媒特性：前記のようにして作製した複合超微粒子について、メタノールの水蒸気改質触媒としての調査を行った。また、比較として、市販のCuO-ZnO-Al₂O₃触媒についても調査を行った。触媒性能評価は超微粒子0.1gを充填した常圧固定床流通式反応装置を用いて行った。各触媒を用いた水蒸気改質反応について、種々の温度における水素発生量を図5に示す。図5から明らかなように、本発明の複合超微粒子は、市販触媒と同等程度の高い触媒活性を示した。

【0025】複合超微粒子の抗菌作用：前記のようにして作製したTiO₂系複合超微粒子をお菓子の上に振り撒いてその抗菌作用を調査した。また、対照としてTiO₂系複合超微粒子を振り撒いていないお菓子を用いた。抗菌作用は、黴の発生している面積の範囲（%）により評価した。その結果を表1に示す。

【表1】

経過 日数	微の発生している面積の割合(%)	
	お菓子のみ	お菓子+TiO ₂ 系複合超微粒子
0	0	0
5	7	0
10	38	0
15	72	0
20	100	0

上記表1に示す結果から明らかなように、本発明のTiO₂系複合超微粒子は長期間にわたって優れた防黴作用を示した。

【0026】実施例2

実施例1と同様にして、89.6at%Ti-10.4at%Pdの組成を有する合金のボタン状インゴットを作製した。このボタン状インゴットを用い、図2に示すような装置により、10%の酸素ガスを含むHeガスの雰囲気（ガス圧50Torr）中においてアーク溶解を行い、複合超微粒子を製造した。

【0027】図6に、上記のようにして作製した超微粒子のX線回折図を示す。図6から明らかなように、TiO₂とPdが生成しており、またTiO₂はアナターゼ型とルチル型の両方が生成していた。図7は、作製した超微粒子のTEM（透過電子顕微鏡）写真を示す。図7から明らかなように、約5～100nmの略球状の超微粒子に約0.5～30nmの超微粒子が一体的に接合され、担持された複合形態を有する複合超微粒子が作製された。上記X線回折及びTEM観察の結果、並びにエネルギー分散型検出法（SEMEDX）により調べた結果より、作製された複合超微粒子は、TiO₂超微粒子とそれに担持されたより微細なPd超微粒子がnmレベルで複合した酸化物-金属複合超微粒子になっているものと考えられる。

【0028】

【発明の効果】以上のように、本発明の方法により得られる複合超微粒子は、TiO₂超微粒子表面に、これより小径のM元素（但し、MはFe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Ag、Pt及びAuからなる群から選ばれた少なくとも1種の金属である。）からなる金属やその酸化物等の超微粒子が突出して担持された構造のnmオーダーの複合超微粒子であり、比較的高温域においても安定に複合状態が保持される。また、本発明の複合超微粒子は、従来の液相法により作製された酸化物粒子とは異なり、粒子が極めて微細であり、かつ不純物を含まず、純度が極めて高い。従って、本発明に係る複合超微粒子は、前記したような水の完全分解反応のための光触媒として有効に用い得るだけでなく、非常に強力な酸化-還元性触媒のため、二酸化炭素の分解触媒、アルコールの脱水、脱水素化反応触媒、フロン分解触媒、有毒ガスの分解触媒等各種触媒や抗菌剤、防黴剤などとして用いることができる。また、本発明の複合超微

粒子の担体粒子は、アナターゼ型TiO₂超微粒子とルチル型TiO₂超微粒子を含むものであるため、単体のアナターゼ型TiO₂やルチル型TiO₂に比べて、アナターゼ型TiO₂により触媒活性が高められ、またルチル型TiO₂の存在により有効に太陽光（波長360～780nm）を利用できる。また、本発明によれば、種々の触媒活性を示す上記のような複合超微粒子を、気相法により安価にしかも比較的簡単な方法により作製できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の複合超微粒子の構造を概略的に示す模式図である。

【図2】本発明に従ってアーク溶解により複合超微粒子を作製する装置の一例の概略構成図である。

【図3】実施例1において、89.6at%Ti-10.4at%Pdの母合金を用い、10%の酸素ガスを含むArガス雰囲気（ガス圧200Torr）中において作製した複合超微粒子のX線回折図である。

【図4】実施例1で作製した複合超微粒子の透過電子顕微鏡写真である。

【図5】実施例1で作製した複合超微粒子を触媒として用いたメタノールの水蒸気改質反応において、種々の温度における水素発生量を示すグラフである。

【図6】実施例2において、89.6at%Ti-10.4at%Pdの母合金を用い、10%の酸素ガスを含むHeガス雰囲気（ガス圧50Torr）中において作製した複合超微粒子のX線回折図である。

【図7】実施例2で作製した複合超微粒子の透過電子顕微鏡写真である。

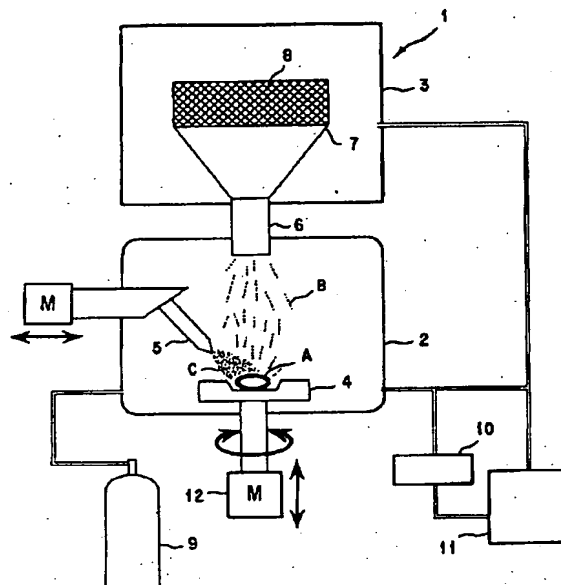
【符号の説明】

- 1 超微粒子作製装置
- 2 溶解室
- 3 グローブボックス
- 5 アーク電極
- 6 収集管
- 8 フィルター
- 9 ガス混合器
- 10 ターボ分子ポンプ
- 11 メカニカルブースターポンプ、ロータリーポンプ
- A 母合金
- B 超微粒子
- C アークプラズマ

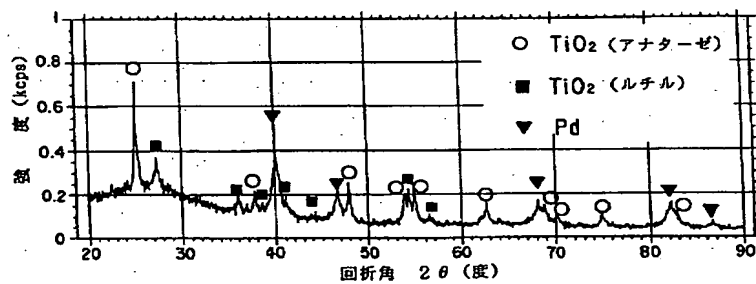
【図1】



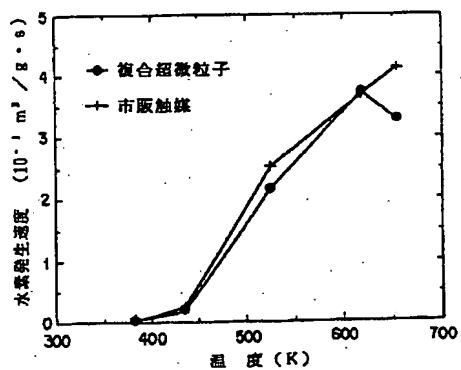
【図2】



【図3】



【図5】

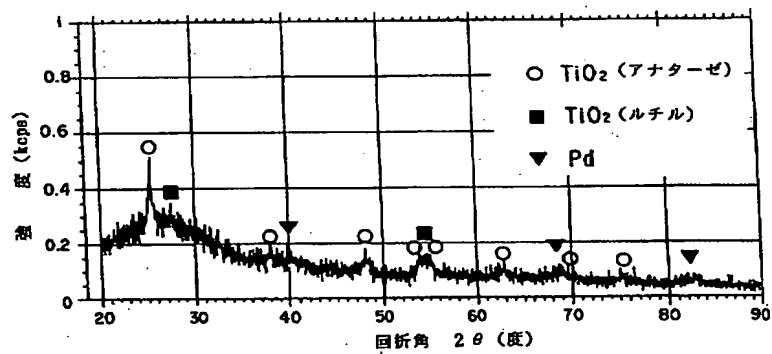


【図4】

透視代用写真

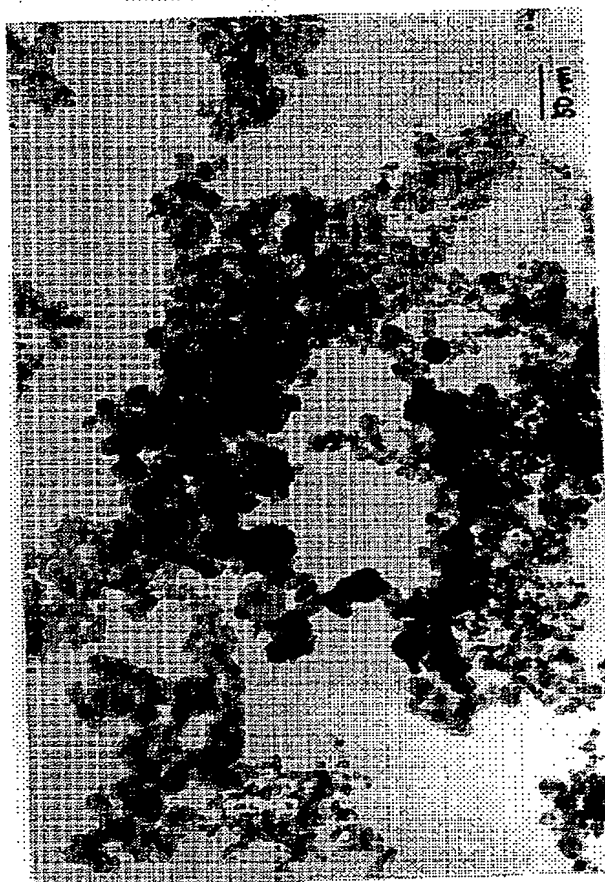


【図6】



【図 7】

断面代用写真



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/89			B 0 1 J 23/89	M
35/02			35/02	J
C 0 1 B 13/14			C 0 1 B 13/14	Z

BEST AVAILABLE COPY

CLAIMS

[Claim 1] TiO₂ whose particle size is 5-300nm from -- the compound ultrafine particle which an ultrafine particle with a particle size [of a minor diameter] of 0.5-50nm projects from this on the becoming ultrafine particle front face, and it comes to support -- it is -- the above TiO₂ an ultrafine particle -- anatase mold TiO₂ Rutile mold TiO₂ TiO₂ characterized by including an ultrafine particle System compound ultrafine particle.

[Claim 2] TiO₂ according to claim 1 which are at least one sort of metals chosen from the group which the ultrafine particle supported becomes from Fe, Co, nickel, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Pt, and Au, or/and its compound (the ceramics is included) System compound ultrafine particle.

[Claim 3] TiO₂ from -- the becoming ultrafine particle -- anatase mold TiO₂ 50 - 80 % of the weight of ultrafine particles, and rutile mold TiO₂ TiO₂ according to claim 1 or 2 which consists of 20 - 50 % of the weight of ultrafine particles System compound ultrafine particle.

[Claim 4] general formula Ti-M (it Rh(s) however, M -- Fe, Co, nickel, Cu, and Ru --) they are at least one sort of elements chosen from the group which consists of Pd, Ag, Pt, and Au. The inside of the gas ambient atmosphere which contains oxygen or/and nitrogen for the raw material which consists of a presentation shown, [whether the heating dissolution is carried out in an inert gas ambient atmosphere or nitrogen-gas-atmosphere mind, and the raw material which evaporated is made to react with the oxygen in the above-mentioned ambient atmosphere, and] or it reacts with oxygen after ultrafine particle generation -- making -- TiO₂ from -- TiO₂ characterized by producing the compound ultrafine particle which the ultrafine particle of a minor diameter projects from this on the becoming ultrafine particle front face, and it comes to support The manufacture approach of a system compound ultrafine particle.

[Claim 5] The approach according to claim 4 using the alloy which consists of Ti50 - 99 atom %, and one to M element 50 atom % as a raw material.

DETAILED DESCRIPTION

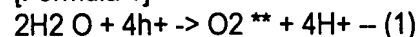
[0001]

[Industrial Application] this invention -- TiO₂ a system compound ultrafine particle and its manufacture approach -- being related -- further -- detailed -- TiO₂ from -- TiO₂ which the ultrafine particle of a minor diameter projects from this on the becoming ultrafine particle front face, and it comes to support It is related with a system compound ultrafine particle and its manufacture approach.

[0002]

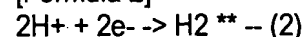
[Description of the Prior Art] TiO_2 It is known that it is very effective as a photocatalyst. For example, if a semi-conductor (TiO_2) electrode and a platinum electrode are immersed underwater and light is irradiated, in a semiconductor electrode, the electron (e^-) which suited the valence band will be excited by the conduction band, and an electron hole (h^+) will generate to a valence band. Consequently, h^+ produced in the valence band It moves to a semiconductor electrode front face, and reacts with water according to the reaction formula (1) of the following-izing 1, and oxygen occurs from the front face of a semiconductor electrode.

[Formula 1]



[0003] On the other hand, from the interior of a semiconductor electrode, the excitation electron (e^-) produced in the conduction band reaches a platinum electrode through lead wire, returns a proton (H^+) like the reaction formula (2) of the following-izing 2 here, and generates hydrogen.

[Formula 2]



The decomposition reaction of the water by such semiconductor electrode is called Honda and the Fujishima effectiveness.

[0004] Although research on a semi-conductor photoelectrical pole has been advanced all over the world by doing the beginning Honda's and Fujishima's and others research, it is found out instead of using a semiconductor electrode that the decomposition reaction of water occurs also with the photocatalyst which made noble metals, such as Pt and Ru, adhere on semi-conductor powder. This principle is the same as that of electrode reaction, and it is thought here that Pt which adhered on semi-conductor powder carries out the duty of a cathode. as a semi-conductor – the above TiO_2 others – SrTiO_3 etc. is used (strontium titanate). Disassembling alcohol and the organic substance more easily is also known rather than such a photocatalyst disassembles water. moreover, TiO_2 etc. – it is indicated by JP,4-29393,B that the powder which made semi-conductor powder or this support Pt etc. has a killer cell operation to various microorganisms, tumor cells, etc., such as bacteria, an Actinomyces, mold, algae, and yeast. furthermore, TiO_2 etc. – a photocatalyst has the deodorization effectiveness – JP,4-307066,A – moreover, OH radical generated when these receive an optical exposure in the condition of touching with the moisture in the oral cavity is made to generate dental plaque disintegration or a dental plaque – a disease germ – it is indicated by JP,3-20363,B that the germicidal action to a mu factor wardrobe bacillus is shown.

[0005] It is TiO_2 as mentioned above. It is the rutile mold TiO_2 obtained by JP,2-6333,A by carrying out vapor-phase-oxidation decomposition of the titanium tetrachloride, for example as the manufacture approach of the powder which adhered the metal on the surface of the particle. It is TiO_2 by being first immersed into a stannous chloride water solution, and subsequently to the inside of a palladium-chloride water solution immersing powder. The method of making palladium adhere to a particle front face is indicated. Moreover, said JP,3-20363,B is made to suspend semi-conductor powder in a chloroplatinic acid water solution, and the optical electrocrystallization method for depositing platinum on a semi-conductor and the kneading method which kneads semi-conductor powder with platinum black are proposed by carrying out an optical exposure under nitrogen-gas-atmosphere mind.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is TiO_2 as described above. It is very effective as a photocatalyst. especially the compound ultrafine particle that supported ultrafine particles, such as a metal and its oxide, on the front face of TiO_2 ultrafine particle discovers said catalyst property of

versatility which was carried out – high – it is expectable as an activity photocatalyst. The former and TiO₂ The powder which made the metal etc. adhere to a particle front face is produced mainly by the liquid phase process, as described above. However, in order to produce in a liquid, the component contained in the liquid remains as an impurity into powder, and there is a problem that the activity as a catalyst will become low by it. although it is necessary to raise powdered purity in order to acquire the catalyst of high activity especially, or the correspondence is difficult in the case of a liquid phase process – or a production process – complicated – cost – it will become quantity. [0007] Moreover, in the case of a well-known liquid phase process, it is TiO₂ conventionally. A metal is made to adhere to a TiO₂ particle front face by powdered chemical preparation. TiO₂ To generation and coincidence of an ultrafine particle, it is TiO₂. Producing the compound ultrafine particle of nm order which supported ultrafine particles, such as a metal and its oxide, on the surface of the ultrafine particle at one step of process by the gaseous-phase method is not conventionally known, as far as this invention persons get to know. Furthermore, TiO₂ of the anatase mold marketed Since powder is produced at low temperature as compared with a rutile mold, generally in the liquid phase process with them, TiO₂ powder of a rutile mold with few impurities than an anatase mold is used as a start ingredient (refer to above-shown JP,2-6333,A). [there are many impurities, therefore conventionally well-known] However, on the other hand, it is TiO₂ of a rutile mold. Powder has the difficulty that the activity of a photocatalyst is low as compared with an anatase mold.

[0008] Therefore, the fundamental purpose of this invention is TiO₂. It is in offering the compound ultrafine particle of nm order which supported ultrafine particles, such as a metal and its oxide, on the surface of the ultrafine particle. Furthermore, the purpose of this invention is TiO₂ which supports ultrafine particles, such as a metal and its oxide. An ultrafine particle is TiO₂ of both an anatase mold and a rutile mold. It is in offering the high activity which may discover various photocatalyst properties which were described above by the light of a comparatively wide range wavelength region, and the compound ultrafine particle of a high grade including an ultrafine particle. Other purposes of this invention are to offer the approach that the above compound ultrafine particles can be manufactured comparatively easily at one step of process by the gaseous-phase method.

[0009]

[Means for Solving the Problem] TiO₂ whose particle size is 5-300nm according to this invention in order to attain said purpose from – the compound ultrafine particle which an ultrafine particle with a particle size [of a minor diameter] of 0.5-50nm projects from this on the becoming ultrafine particle front face, and it comes to support – it is – the above TiO₂ an ultrafine particle – anatase mold TiO₂ Rutile mold TiO₂ The TiO₂ system compound ultrafine particle characterized by including an ultrafine particle is offered. In a suitable mode, said ultrafine particles supported are at least one sort of metals chosen from the group which consists of Fe, Co, nickel, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Pt, and Au, or/and a compound (the ceramics is included) of those.

[0010] Furthermore, according to this invention, the approach for manufacturing the above compound ultrafine particles is also offered. The approach General formula Ti-M (however, M is at least one sort of elements chosen from the group which consists of Fe, Co, nickel, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Pt, and Au.) The inside of the gas ambient atmosphere which contains oxygen or/and nitrogen for the raw material which consists of a presentation shown, [whether the heating dissolution is carried out in an inert gas ambient atmosphere or nitrogen-gas-atmosphere mind, and the raw material which evaporated is made to react with the oxygen in the above-mentioned ambient atmosphere, and] or it reacts with oxygen after ultrafine particle generation – making – TiO₂ from – it is characterized by producing the compound ultrafine particle which the ultrafine particle of a

minor diameter projects and it comes to support from this on the becoming ultrafine particle front face. In a suitable mode, the alloy which consists of Ti50 - 99 atom %, and one to M element 50 atom % as the above-mentioned raw material is used.

[0011]

[Function and Embodiment of the Invention] That this invention persons should attain said purpose, wholeheartedly, in case an alloy is fused with an arc etc. and an ultrafine particle is manufactured as a result of research, while using the gas ambient atmosphere which contains oxygen or/and nitrogen as the ambient atmosphere, an inert gas ambient atmosphere, or nitrogen-gas-atmosphere mind If the alloy of the presentation shown by general formula Ti-M (M=Fe, Co, nickel, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag and Pt, or Au) is used as a hardener which dissolves with an arc etc., as shown in drawing 1 TiO₂ from – it found out that the detailed compound ultrafine particle of nm level of the structure which ultrafine particles, such as a metal (M) of a minor diameter and its oxide (M-O), joined to the becoming ultrafine particle front face from this was produced. In this case, each TiO₂ An ultrafine particle is the anatase mold TiO₂. An ultrafine particle or rutile mold TiO₂ Although it consists of either of the ultrafine particles, it is TiO₂ of both molds. An ultrafine particle generates. namely, the compound ultrafine particle produced – overall – a support particle (big particle of the path which is supporting the particle of a minor diameter) – TiO₂ of an anatase mold from – TiO₂ of the becoming compound ultrafine particle and rutile mold from – it consists of becoming mixture of a compound ultrafine particle. Each TiO₂ [on the other hand] The ultrafine particles of a minor diameter are only a metal (M) and its oxide, or a metal and its oxide are mixed and they exist rather than it is supported by the ultrafine particle.

[0012] When the gas (inert gas or nitrogen gas) ambient atmosphere which contains oxygen as a controlled atmosphere is used, the compound ultrafine particle of the structure described above in the ultrafine particle generation process is produced. On the other hand, since the ultrafine particle generated in the ultrafine particle generation process does not serve as an oxide system when a controlled atmosphere does not contain oxygen, it is necessary to make it react with oxygen after that, and to change into an oxide system. Since the compound ultrafine particle of the structure which supported two or more M metal particles of a minor diameter more by the TiN particle generates when only nitrogen gas is used as a controlled atmosphere, it heat-treats and oxidizes in an oxygen ambient atmosphere (for example, atmospheric air) after that. By it, it is TiO₂. The compound ultrafine particle of the structure which the metal (M) and its oxide (M-O) of a minor diameter joined on the surface of [this] the ultrafine particle is obtained.